

**FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP5070671  
**Publication date:** 1993-03-23  
**Inventor:** TAKAHASHI HIROSHI; OKAWACHI ICHIRO  
**Applicant:** MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO  
**Classification:**  
- international: C08K5/3492; C08K5/521; C08L67/02  
- european:  
**Application number:** JP19910261279 19910913  
**Priority number(s):** JP19910261279 19910913

**Abstract of JP5070671**

**PURPOSE:** To provide the subject composition comprising a polyalkylene terephthalate, a reinforcing filler, a melamine-cyanuric acid adduct, and a specific phosphorus-based flame retardant in a specific ratio, having excellent flame retardancy and not causing the generation of a toxic gas and corrosion. **CONSTITUTION:** The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of a polyalkylene terephthalate having an intrinsic viscosity of 0.3-1.5dl/g (preferably 0.4-1.2 dl/g), (B) 30-250 pts.wt. of a reinforcing filler such as glass fibers or wollastonite, (C) 550 pts.wt. of a melamine-cyanuric acid adduct, and (D) a phosphorus-based flame-retardant of the formula (R1-R9, R5'-R9' are H, alkyl).

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70671

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02				
C 0 8 K 5/3492	K J D	7167-4 J		
5/521	K K D	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-261279

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 高橋 浩

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 大川内 一郎

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

(D)並びに組成からなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物。

【構成】 下記の成分(A)、(B)、(C)及び

(A) 固有粘度が0.3~1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B) 強化充填材

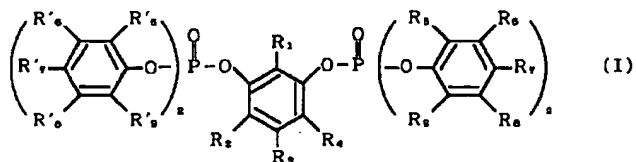
30~250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸化付加物

5~50重量部

(D) 式(I)

【化3】



(式中、R1~R9及びR'5~R'9はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

で示されるリン系難燃剤

5~50重量部

【効果】 難燃性が非常に優れており、かつ、ハロゲン系難燃剤を含まないので、有害ガスの発生及び腐食性が

なく、電気・電子機器部品材料として、工業的利用価値が極めて高い。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分 (A)、(B)、(C) 及び

(D) 並びに組成からなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物。

(A) 固有粘度が0.3～1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B) 強化充填材

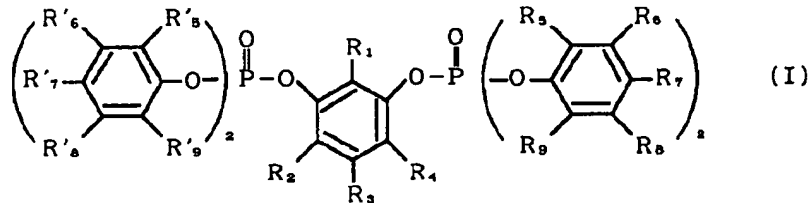
30～250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸付加物

5～50重量部

(D) 式 (I)

## 【化1】

(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub> 及び R'<sub>1</sub>～R'<sub>9</sub> はそれぞれ水素  
で示されるリン系難燃剤

原子又はアルキル基を表す)

5～50重量部

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用せずに難燃性を改良したポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表されるポリアルキレンテレフタレートは、その優れた特性から電気及び電子機器部品並びに自動車部品などに広く使用されている。特に、電気及び電子機器部品分野では、火災に対する安全性を確保するため、難燃性を付与して使用される例が多い。

【0003】 ポリアルキレンテレフタレートに難燃性を付与するには、一般的にハロゲン系難燃剤が使用される。このため、混練時及び成形時にハロゲン系難燃剤の一部が分解し、遊離のハロゲンガスやハロゲン化合物が生成し、コンパウンド用混練機や射出成形機等のシリンダー、スクリュウ及び金型の表面を腐蝕させたり、電気・電子機器部品分野では、金属部品を腐蝕させ、接点不良や導通不良を引き起したりする。更に、ハロゲン系難燃剤の中には、分解発生するガスに極めて少量ながら、毒性のあるものも含まれる例がある。

(A) 固有粘度が0.3～1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

(B) 強化充填材

30～250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸付加物

5～50重量部

(D) 式 (I)

## 【化2】

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来、このような問題を解決するための検討が種々なされてきたが、有効な解決策は見出されていない。特公昭60-33850号公報では、メラミン・シアヌル酸付加物をポリアルキレンテレフタレート系ポリエステルに対し3～30重量%添加して難燃化を図ることが提案されているが、この手法においても難燃性のUL (Underwriter's Laboratory) 規格のうち、特に難燃規格として重要なV-0レベルには到達し得なかった。本発明は、かかる問題点を解決することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ポリアルキレンテレフタレートに、メラミン・シアヌル酸付加物と特定のリン系難燃剤を配合することにより、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、高度の難燃性の付与が可能であることを見出し、本発明に到達した。

【0006】 すなわち、本発明は、下記の成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) 並びに組成からなるポリアルキレンテレフタレート系難燃性樹脂組成物である。

## 【0007】

(A) 固有粘度が0.3～1.5dl/gのポリアルキレンテレフタレート

100重量部

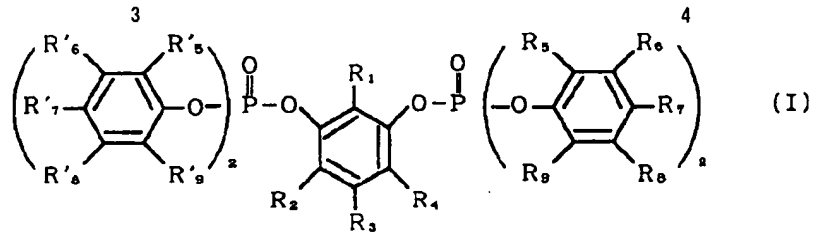
(B) 強化充填材

30～250重量部

(C) メラミン・シアヌル酸付加物

5～50重量部

(D) 式 (I)



で示されるリン系難燃剤

(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>9</sub> 及び R'<sub>5</sub> ~ R'<sub>9</sub> はそれぞれ水素原子又はアルキル基を表す)

【0008】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の成分(A)であるポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分の少なくとも40モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分とジオール成分とを縮合重合させて得られるポリアルキレンテレフタレートである。

【0009】上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分の例としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；又はシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸が挙げられ、これらは2種以上の混合物として用いてもよい。

【0010】一方、ジオール成分としては、炭素数2~20の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなど；又は、分子量400~6,000の長鎖グリコール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど、あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0011】代表的なポリアルキレンテレフタレートの例は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートなどである。

【0012】これらのポリアルキレンテレフタレートは、フェノールとテトラクロルエタンの重量比1:1の混合溶媒中で30℃で測定した固有粘度が0.3~1.5dl/g、好ましくは0.4~1.2dl/gである。0.3dl/g未満では組成物の機械的強度が十分でなく、また、1.5dl/gを超えると流動性が著しく悪くなり、成形が困難となる。

【0013】次に、本発明の成分(B)である強化充填材は、繊維状や粒状又は粉状の有機・無機物である。繊維状の強化充填材の例としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、セッコウ繊維、ステンレススチール繊維、ボロン繊維

5~50重量部

50 維、炭素繊維、ケブラー(商品名：デュボン社製、ポリパラフェニレンテレフタルアミド)繊維などが挙げられる。

【0014】また、粒状又は粉状の強化充填材の例としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどのケイ酸塩；アルミナ、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属化合物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；その他ガラスビーズ、ガラスフレーク、窒化ホウ素、炭化ケイ素などが挙げられる。

【0015】これら強化充填材(B)は、1種又は2種以上が用いられ、必要ならば、シラン系又はチタン系のカップリング剤で予備処理しても良い。

【0016】これら強化充填材(B)の配合量は、ポリアルキレンテレフタレート(A)100重量部に対して、30~250重量部、好ましくは35~200重量部である。30重量部未満では、強化充填材としての効果、すなわち、組成物の機械的強度及び耐熱性が発現せず、250重量部を超えると成形時の流動性が悪く、実用的でない。

【0017】成分(C)のメラミン・シアヌル酸付加物とはメラミン(2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)とシアヌル酸(2,4,6-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン)及び/又はその互変異性体が形成する付加物である。

【0018】これらメラミン・シアヌル酸付加物(C)の配合量は、ポリアルキレンテレフタレート(A)100重量部に対して、5~50重量部、好ましくは10~40重量部である。5重量部未満ではリン系難燃剤と併用しても難燃性が十分でない場合もあり、50重量部を超えると機械的強度が実用的なレベルを保持し得ない。

【0019】成分(D)の式(I)のリン系難燃剤としては、レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)やレゾルシノールビス(ジ-p-メチルフェニルホスフェート)が好適である。

【0020】これらリン系難燃剤(D)の配合量は、ポリアルキレンテレフタレート(A)100重量部に対して、5~50重量部、好ましくは7~40重量部である。7重量部未満ではメラミン・シアヌル酸付加物と併用しても難燃性が十分でない場合もあり、50重量部を

5

超えると機械的強度が実用レベルを保持しえない。

【0021】本発明の組成物に対しては、本発明の目的を損わない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、結晶核剤、結晶化促進剤、顔料、着色剤、帯電防止剤などを配合することができる。

【0022】本発明の難燃性樹脂組成物は、以上の各成分から、通常の熔融混練法で容易に製造することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

【0024】実施例1～7及び比較例1～3

ポリアルキレンテレフタレート（A）、強化充填材（B）、メラミン・シアマル酸付加物（C）及びリン系

6

難燃剤（D）として表1に示す材料を、同表に示す組成で配合し、径40mmの単軸押出機で熔融混練し、ペレット化し、それぞれ実施例1～7及び比較例1～3の難燃性樹脂組成物を得た。

【0025】得られたペレットを130℃、5時間乾燥した後、日本製鋼所社製J-100射出成形機を用いて、金型温度80℃で試験片を成形した。難燃性については、UL-94規格に定める手法にもとづき、1/32インチ（0.794mm）の厚みで試験した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

表1

組成（重量部）		実 施 例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
(A)	{ PET-A <sup>1)</sup>	100	100	0	100	75	25	0	100	100	100
	{ PET-B <sup>2)</sup>	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	{ PBT <sup>3)</sup>	0	0	0	0	25	75	100	0	0	0
(B)	{ G/F <sup>4)</sup>	56	60	36	60	87	87	60	50	50	60
	{ タルク	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
(C)	MCA <sup>5)</sup>	20	20	20	20	20	20	30	20	0	20
(D)	{ TPP <sup>6)</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20
	{ RBDPP <sup>6)</sup>	10	20	10	0	10	10	20	0	0	0
	{ RBMP <sup>6)</sup>	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0
UV-94 試験結果											
ランク		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	HB	V-2
フレーミング 合計秒		40	26	45	37	45	48	19	測定 不可	193	47

【0027】

【表2】

表1 (続き)

- 1) ポリエチレンテレフタレート、クラレ社製、固有粘度0.68dl/g
- 2) ポリエチレンテレフタレート、鐘紡社製、固有粘度0.75dl/g
- 3) ポリブチレンテレフタレート、三菱化成社製、5010
- 4) ガラス繊維、旭ファイバーグラス社製、CS03JA416
- 5) メラミン・シアヌル酸付加物、三菱油化社製
- 6) トリフェニルリン酸、大八化学工業社製
- 7) レゾルシノール ビス (ジフェニルホスフェート)
- 8) レゾルシノール ビス (ジ-p-エチルフェニルホスフェート)

【0028】

【発明の効果】実施例及び比較例から、明らかなように、本発明の難燃性樹脂組成物は、難燃性が非常に優れ

ており、かつ、ハロゲン系難燃剤を含まないので、有害ガスの発生及び腐食性がなく、電気・電子機器部品材料として、工業的利用価値が極めて高い。